Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000600

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-091048

Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



21.02.2005

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2004年 3月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-091048

[ST. 10/C]:

[JP2004-091048]

出 願 人 Applicant(s):

旭化成ケミカルズ株式会社

2005年 3月31日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 1) 11



特許願 【書類名】 X1040330 【整理番号】 特許庁長官 殿 【あて先】 CO8L 59/00 【国際特許分類】 【発明者】

旭化成ケミカルズ株式会社内 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 【住所又は居所】 園部 健矢 【氏名】

【発明者】

旭化成ケミカルズ株式会社内 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 【住所又は居所】 谷村 徳孝 【氏名】

【特許出願人】

303046314 【識別番号】

旭化成ケミカルズ株式会社 【氏名又は名称】

【代理人】

100116713 【識別番号】

【弁理士】

酒井 正己 【氏名又は名称】

【選任した代理人】

100094709 【識別番号】

【弁理士】

加々美 紀雄 【氏名又は名称】

【選任した代理人】

100117145 【識別番号】

【弁理士】

小松 純 【氏名又は名称】

【手数料の表示】

165251 【予納台帳番号】 21,000円 【納付金額】

【提出物件の目録】

特許請求の範囲 1 【物件名】

明細書 1 【物件名】 要約書 1 【物件名】 0314744 【包括委任状番号】

.

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して、カルシウムの無機化合物 (B) 0. $1 \sim 1 \, 0 \, 0$ 質量部、ポリアルキレングリコール(C) $0 \cdot 1 \sim 1 \, 0$ 質量部含有し、酸性物 質との接触がある成形部品に用いられることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】

カルシウムの無機化合物(B)が炭酸カルシウム(D)であることを特徴とする請求項 1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】

炭酸カルシウム (D) が、平均粒径において 0. 0 1 μ m ~ 1 μ m であり、かつ粒子の 平均長径(L)と粒子の平均短径(d)の比である平均アスペクト比(L/d)が3以下で あることを特徴とする請求項1または2に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】

炭酸カルシウム(D)が球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物であ ることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】

炭酸カルシウム (D) が耐酸性ポリアセタール樹脂組成物中、最大凝集粒子径において 、5μm以下で分散していることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のポ リアセタール樹脂組成物。

【請求項6】

ポリアルキレングリコール (C) がポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリ コールであることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のポリアセタール樹 脂組成物。

【請求項7】

ポリアルキレングリコール(C)が平均分子量で6000~45000であることを特 徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】

酸性物質との接触がある成形部品がガソリン燃料またはディーゼル燃料と直接接触があ る成形部品であることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載のポリアセター ル樹脂組成物。

【請求項9】

請求項1から8のいずれか1項に記載のポリアセタール樹脂組成物を用いて得られた酸 性物質との接触がある成形部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐酸性ポリアセタール樹脂組成物

【技術分野】

[0001]

本発明はポリアセタール樹脂とカルシウム化合物およびポリアルキレングリコールから なる、剛性、靭性に優れ、かつ酸に対する耐性に優れた、酸性物質との接触がある成形部 品に用いられるポリアセタール樹脂組成物およびその成形品に関する。

【背景技術】

[0002]

ポリアセタール樹脂はその優れた剛性、強度、靭性、耐疲労性、耐薬品性及び摺動性、 耐熱性等に優れ、且つその加工性が容易であることから、エンジニアリングプラスチック スとして、電気機器や電気機器の機構部品、自動車部品及びその他の機構部品を中心に広 範囲にわたって用いられている。例えば、自動車部品としては、強度、剛性、靭性のバラ ンスに優れ、かつガソリン燃料透過性に優れるためにガソリンと直接接触する、燃料ポン プモジュールなどに代表される燃料搬送ユニット等の大型部品に用いられている。

[0003]

しかしながら、一般にポリアセタール樹脂は酸に対する耐性が劣る樹脂であり、成形品 自体が腐食され、機械的物性が低下することが知られている。そのため、ポリアセタール 樹脂の用途が制限される場合がある。例えば、近年の地球温暖化防止への寄与を目的に、 ガソリン燃料車に変わって二酸化炭素排出量の少ないディーゼル燃料車を積極的に普及さ せようとの動きがある。ディーゼル燃料として用いられる軽油はガソリン燃料に対して硫 黄含有量が多いことや最高使用温度がガソリン燃料よりも高いことから、ディーゼル燃料 に直接接触する部品、例えばポンプモジュール、燃料バルブ、燃料タンクフランジ、燃料 レベル計などでは従来のポリアセタール樹脂では部品が腐食され、部品として十分な耐久 性が得られない場合があった。また、排水栓やシャワーヘッドなどの水回りの部品に関し ても塩素等による腐食が問題となる場合があった。

[0004]

このような酸に対する耐久性を向上させることを目的として、ポリアセタール樹脂に対 してヒンダードフェノール系化合物、特定のリン系安定剤、特定の窒素化合物、特定の水 酸化金属又はアルコキシ金属を配合してなる組成物(特許文献1)やポリアセタール系樹 脂母材中にアルカリ性添加剤を含ませた材料(特許文献2)、さらにポリアセタール樹脂 に対して酸化亜鉛、ポリアルキレングリコールからなる組成物(特許文献3)などが知ら れている。これらは酸に対する耐久性を向上させるのに効果があるものの、各種添加剤を 加えた結果、ポリアセタール樹脂のもつ剛性が低下する傾向にあり、燃料ポンプなどの大 型部品に使用する場合は強度の観点から肉厚での設計となり、結果的に部品重量が増加す るといった問題もあった。さらに大型部品においてはその材料の信頼性の観点からも剛性 のみならず、靭性も必要な物性である。そのため、剛性、靭性に優れ、かつ酸に対する耐 性に優れたポリアセタール樹脂組成物が望まれている。

【特許文献1】特許第3157579号公報

【特許文献2】特開平11-302497号公報

【特許文献3】特開2001-11284号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

本発明は、剛性、靭性、酸に対する耐性等の諸特性に優れ、かつそれらのバランスに優 れた、酸性物質との接触がある成形部品に用いられるポリアセタール樹脂組成物並びにそ の成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂とカ

ルシウムの無機化合物およびポリアルキレングリコールからなるポリアセタール樹脂組成 物が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007]

すなわち、本発明は、

- (1) ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して、カルシウムの無機化合物 (B) 0. 1~100質量部、ポリアルキレングリコール (C) 0. 1~10質量部含有し、酸 性物質との接触がある成形部品に用いられることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物
- (2) カルシウムの無機化合物 (B) が炭酸カルシウム (D) であることを特徴とする上 記(1)記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
- (3) 炭酸カルシウム (D) が、平均粒径において 0. 01 μ m~ 1 μ mであり、かつ粒 子の平均長径(L)と粒子の平均短径(d)の比である平均アスペクト比(L/d)が3以 下であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組 成物、
- (4) 炭酸カルシウム (D) が球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物 であることを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール 樹脂組成物、
- (5) 炭酸カルシウム (D) が耐酸性ポリアセタール樹脂組成物中、最大凝集粒子径にお いて、5μm以下で分散していることを特徴とする上記(1)から(4)のいずれかに記 載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物、
- (6) ポリアルキレングリコール (C) がポリエチレングリコール、またはポリプロピレ ングリコールであることを特徴とする上記(1)から(5)のいずれかに記載の耐酸性ポ リアセタール樹脂組成物、
- (7) ポリアルキレングリコール (C) が平均分子量で6000~45000であること を特徴とする上記(1)から(6)のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物
- (8) 酸性物質との接触がある成形部品がガソリン燃料またはディーゼル燃料と直接接触 がある成形部品であることを特徴とする上記(1)から(7)のいずれかに記載の耐酸性 ポリアセタール樹脂組成物、
- (9) 上記 (1) から (8) のいずれかに記載の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物からな る酸性物質との接触がある成形部品、 である。

【発明の効果】

[0008]

本発明のポリアセタール樹脂組成物及びその成形品は剛性、靭性、酸に対する耐性等の 諸特性に優れ、かつそれらのバランスに優れていることから、特に酸性物質との接触があ る成形部品に好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0009]

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明で用いられるポリアセタール樹脂(A)は、公知のポリアセタール樹脂であって 特に限定されるものではない。例えば、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオ キサン) や4量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーを単独重合 して得られる実質上オキシメチレン単位のみから成るポリアセタールホモポリマーや、ホ ルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)等の ホルムアルデヒドの環状オリゴマーとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エピ クロルヒドリン、1,3-ジオキソランや1,4-ブタンジオールホルマールなどのグリ コールやジグリコールの環状ホルマール等の環状エーテル、環状ホルマールとを共重合さ せて得られたポリアセタールコポリマーを挙げることができる。

[0010]

ここで、ポリアセタールコポリマーのうち、より剛性、靭性、耐熱性のバランスに優れ るといった観点から、好ましい1、3-ジオキソラン等のコモノマーの添加量は、トリオ キサン1mo1に対して0. $1\sim60$ mo1%であり、より好ましくは0. $1\sim20$ mo 1%であり、もっとも好ましくは0.15~10m01%である。

[0011]

また、ポリアセタールコポリマーとして、単官能グリシジルエーテルを共重合させて得 られる分岐を有する分岐型ポリアセタールコポリマーや、多官能グリシジルエーテルを共 重合させて得られる架橋構造を有する架橋型ポリアセタールコポリマーも用いることがで きる。さらに、両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えばポリア ルキレングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はホルムアルデヒドの環状オリ ゴマーを重合して得られるブロック成分を有するブロック型ポリアセタールホモポリマー や、同じく両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えば水素添加ポ リブタジエングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はその3量体(トリオキサ ン) や4量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテル や環状ホルマールとを共重合させて得られるブロック成分を有するブロック型ポリアセタ ールコポリマーも用いることができる。本発明において、上記ポリアセタール樹脂は一種 類、もしくは二種類以上の混合物で用いても差し支えない。

[0012]

上記ポリアセタール樹脂のうち、剛性、靭性、熱安定性のバランスに優れるといった観 点から、ポリアセタール樹脂(A)としては、コモノマー成分がランダムに結合したラン ダム型、ブロック型、分岐型または架橋型のポリアセタールコポリマーおよびこれらの混 合物が好ましく、さらにコストの観点からランダム型、ブロック型のポリアセタールコポ リマーがより好ましい。

[0013]

本発明において、ポリアセタール樹脂(A)の製造方法としては公知のポリアセタール 樹脂の製造方法をとることができ、特に限定されるものではない。例えば、前記ポリアセ タールホモポリマーの場合、高純度のホルムアルデヒドを有機アミン、有機あるいは無機 の錫化合物、金属水酸化物のような塩基性重合触媒を含有する有機溶媒中に導入して重合 し、重合体を濾別した後、無水酢酸中、酢酸ナトリウムの存在下で加熱してポリマー末端 をアセチル化して製造する方法をあげることができる。

[0014]

また、前記ポリアセタールコポリマーの場合、高純度のトリオキサンおよび、エチレン オキシドや1, 3-ジオキソランなどの共重合成分、分子量調整用の連鎖移動剤をシクロ ヘキサンのような有機溶媒中に導入し、三弗化ホウ素ジエチルエーテル錯体のようなルイ ス酸等の重合触媒を用いてカチオン重合した後、触媒の失活と末端基の安定化をおこなう ことによる製造方法、あるいは溶媒を全く使用せずに、コニーダー、2軸スクリュー式連 続押出混錬機、2軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押出混錬機の中へトリ オキサン、共重合成分、分子量調整用の連鎖移動剤および触媒を導入して塊状重合した後 さらに水酸化コリン蟻酸塩等の第4級アンモニウム化合物を添加して不安定末端を分解除 去して製造する方法等をあげることができる。

[0015]

上記ポリアセタール樹脂のメルトフローインデックスMFI(ASTM-D1238で 測定)は、加工性の観点から、好ましくは0.1g/10分~150g/10分、さらに 好ましくは0.5g/10分~130g/10分、最も好ましくは1g/10分~100 g/10分である。

[0016]

本発明で用いられるカルシウムの無機化合物(B)とは、カルシウムのカルボン酸塩等 、有機成分由来の炭素を含まないカルシウムの無機塩類、無機化合物類であり、具体的に は、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム(D)、硫酸カルシウム、塩化 カルシウム、硝酸カルシウム、珪酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、フッ化アパタイ

ト、リン酸八カルシウム、フッ化カルシウム、リン酸一水素カルシウム、リン酸二水素カ ルシウム、リン酸二水素カルシウム一水和物、二 α -及び β -リン酸カルシウム、 α -及 びβ-リン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム、リン酸八カルシウム五水和物、亜リン 酸カルシウム一水和物、次亜リン酸カルシウムをあげることができる。これらは一種類で 用いてもよいし、二種類以上の混合物で用いてもよい。

[0017]

このうち、熱安定性に優れ、より剛性、靭性に優れ、酸に対する耐性に優れたポリアセ タール樹脂組成物を得るといった観点から、好ましいカルシウムの無機化合物(B)とし ては、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム(D)から選ばれた少なくと も一種類であり、さらに好ましくは炭酸カルシウム(D)である。

[0018]

ここで、炭酸カルシウム(D)としては、例えば、コロイド状炭酸カルシウム、軽質炭 酸カルシウム、乾式または湿式重質炭酸カルシウムをあげることができる。さらに、剛性 、靭性、耐熱性、酸に対する耐性のバランスが優れているといった観点から、より好まし い炭酸カルシウム (D) としては平均粒径が 0.01 μ m~1 μ mであり、かつ粒子の平 均長径(L)と粒子の平均短径(d)の比である平均アスペクト比(L/d)が3以下の炭 酸カルシウムである。

[0019]

ここで、本発明では、炭酸カルシウムの粒子のうち、最も長い軸の長さを長径、それと 対応する最も短い軸の長さを短径と定義して用いる。また、平均粒径、平均長径、平均短 径、平均アスペクト比とは、単位体積中に長径Li、短径 d i の炭酸カルシウムがN i 個 存在するとき、

平均粒径=平均長径= ΣL i ²N i / ΣL i N i

平均短径 d = Σ d i ² N i / Σ d i N i

平均アスペクト比L/d= (ΣLi²Ni/ΣLiNi)/(Σdi²Ni/ΣdiNi) と定義して用いる。より具体的には、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて検査する炭酸 カルシウムのサンプリングを行い、これを用いて粒子像を倍率1千倍から5万倍で撮影し 、無作為に選んだ最低100個の炭酸カルシウムの粒子からそれぞれ長さを測定し求める

[0020]

さらに、ポリアセタール樹脂組成物の剛性、靭性に優れ、また酸に対する耐性に優れる といった観点から好ましい炭酸カルシウム (D) の平均粒径は 0. 0 5 μ m ~ 0. 8 μ m であり、さらに好ましくは $0.10\mu m\sim 0.40\mu m$ であり、最も好ましくは 0.13 μ m ~ 0 . 20 μ m である。さらに、同様の理由から、好ましい平均アスペクト比は 2 . 0以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、最も好ましくは1.3以下である。

[0021]また、炭酸カルシウム(D)は形状に関して特に限定されるものではなく、例えば、球 状、立方体状、直方体状、紡錘状、円柱状、板状、針状、不定形およびこれらの混合物で あってよい。ここで、形状は前記形状に数学上正確に分類されなくとも、類似的に分類さ れるものであってよい。なかでも、剛性、靭性に優れ、かつ酸に対する耐性に優れるとい った観点から、好ましい形状としては、球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれら の混合物であり、さらに好ましくは球状、立方体状、およびこれらの混合物であり、最も 好ましくは球状、立方体状のいずれか単独で構成された形状である。これらの形状は平均 粒径、平均アスペクト比を求めたときと同様に走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて炭酸 カルシウムの粒子像を倍率1千倍から5万倍で撮影し、無作為に選んだ最低100個の炭 酸カルシウムの粒子の形状観察から判断する。上記炭酸カルシウムは一種類で用いてもよ いし、さらに二種類以上、例えば粒径や形状の異なるものを混合、併用して用いても差し 支えない。

[0022]

本発明で用いられるポリアルキレングリコール(C)とは、例えば第一のグループとし

て、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物あげることができる。具体的には、 ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロ ピレングリコールブロックポリマー等をあげることができる。

[0023]

第二のグループとしては、第一のグループと脂肪族アルコールとのエーテル化合物であ る。具体的には、ポリエチレングリコールオレイルエーテル(エチレンオキサイド重合モ ル数5~50)、ポリエチレングリコールセチルエーテル(エチレンオキサイド重合モル 数5~20)、ポリエチレングリコールステアリルエーテル(エチレンオキサイド重合モ ル数5~30)、ポリエチレングリコールラウリルエーテル(エチレンオキサイド重合モ ル数5~30)、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル(エチレンオキサイド重合 モル数5~30)、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル (エチレンオキサイ ド重合モル数2~100)、ポリエチレングリコールオキチルフェニルエーテル (エチレ ンオキサイド重合モル数4~50)等をあげることができる。

[0024]

第三のグループとしては、第一のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。具 体的には、ポリエチレングリコールモノラウレート(エチレンオキサイド重合モル数2~ 30)、ポリエチレングリコールモノステアレート(エチレンオキサイド重合モル数2~ 5~0)、ポリエチレングリコールモノオレエート(エチレンオキサイド重合モル数 $2\sim1$ 0) 等をあげることができる。

[0025]

このうち、コスト的な観点から、好ましいポリアルキレングリコール(C)としては、 ポリエチレングリコール、またはポリプロピレングリコールをあげることができる。さら に酸に対する耐性に優れるといった観点から好ましい平均分子量としては6000~45 000であり、さらに好ましくは10000~35000であり、さらに好ましくは15 000~25000である。

[0026]

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂(A)100質量部に対し て、カルシウムの無機化合物(B)0.1~100質量部、ポリアルキレングリコール(C) 0.1~10質量部含有することを特徴とする。上記範囲内であれば剛性、靭性に優 れ、さらに酸に対する耐性に優れた樹脂組成物となる。ここで、ポリアセタール樹脂組成 物が、よりよい剛性、酸に対する耐性を有するという観点から好ましいカルシウムの無機 化合物 (B) の含有量は、ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して5.0~80 質量部であり、さらに好ましくは10質量部を超えて60質量部であり、さらにより好ま しくは15質量部を超えて50質量部であり、最も好ましくは20質量部を超えて40質 量部である。また、同様の理由から、ポリアルキレングリコール (C) の含有量は、ポリ アセタール樹脂(A)100質量部に対して0.3~5質量部であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 3$ 質量部であり、最も好ましくは $1.0 \sim 1.5$ 質量部である。

[0027]

本発明において、ポリアセタール樹脂組成物が、よりよい剛性、靭性、酸に対する耐性 のバランスを有するという観点から、樹脂組生物中のカルシウムの無機化合物(B)が、 最大凝集粒子径において好ましくは 5 μ m以下、さらに好ましくは 3 μ m以下、最も好ま しくは 2 μ m以下、さらに最も好ましくは 1. 0 μ m以下で分散していることである。さ らに理想的にはカルシウム化合物の平均粒径で単分散していることである。ここで、最大 凝集粒径とは、樹脂組生物中のカルシウムの無機化合物(B)の二次凝集をおこしている 粒子の最大の大きさを表す。ここで、最大凝集粒子径は、樹脂組成物のペレットからAS TM-D638のTYPEI試験片を成形し、この試験片の中央部、樹脂流動方向に垂直 な面の薄片をミクロトームなどによって切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)(例えば 、写真倍率1.0万倍から5.0万倍の範囲で凝集の大きさに応じて選択)により観察し 、その値の最大値を示す。

[0028]

ここで、本発明のポリアセタール樹脂組成物中には、カルシウムの無機化合物(B)を 均一に分散させる目的で、添加された表面処理剤、付着剤または錯化剤が含まれていても 良い。表面処理剤、付着剤または錯化剤とは、例えば「分散・凝集の解明と応用技術、1 992年」(北原文雄監修・(株)テクノシステム発行)の232~237ページに記載 されているようなアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イ オン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などを用いることができる。また、アミノシラ ン、エポキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、さらには 脂肪酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)、脂環族カルボン酸及び樹脂酸や金属石鹸をあげる 。その際、好ましい表面処理剤、付着剤または錯化剤の添加量はカルシウムの無機化合物 (B) 100質量部に対して $0.1\sim10$ 質量部であり、さらに好ましくは $0.5\sim5$ 質 量部であり、最も好ましくは1~3質量部である。

[0029]

本発明のポリアセタール樹脂組成物の製造方法は、ポリアセタール樹脂(A)を溶媒に 溶解させた後にカルシウムの無機化合物(B)、ポリアルキレングリコール(C)各種成 分またはその一部を添加、混合し、溶媒を除去する方法、ポリアセタール樹脂(A)の加 熱溶融物に各種成分またはその一部を添加、混合する方法、予め作成したカルシウムの無 機化合物(B)、ポリアルキレングリコール(C)各種成分またはその一部をマスターバ ッチとして添加する方法、ポリアセタール樹脂(A)の原料にカルシウムの無機化合物(B)、ポリアルキレングリコール (C) 各種成分またはその一部を添加、混合した後にポ リアセタールの重合をおこなう方法、またはこれらを組み合わせた方法など特に限定され るものではない。これらのうち、生産性に優れる観点から好ましい製造方法としてはポリ アセタール樹脂の加熱溶融物にカルシウムの無機化合物(B)、ポリアルキレングリコー ル(C)各種成分を添加、混合する方法、すなわち溶融混錬法をあげることができる。

[0030]

上記溶融混練により製造する場合、その装置としては、一般に実用されている混練機が 適用できる。例えば、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー等を用いれ ばよい。中でも、減圧装置、及びサイドフィーダー設備を装備した2軸押出機が最も好ま しい。溶融混練の方法は、全成分を同時に混練する方法、あらかじめ予備混練したプレン ド物を用いて混練する方法、更に押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練する 方法などをあげることができる。また、カルシウムの無機化合物(B)をあらかじめ溶媒 に分散させ、このスラリー状態で添加することも可能である。その場合、液体添加ポンプ を用いてフィードすることも可能である。

[0031]

溶融混練の条件は、特に制限されるものではないが、減圧度に関しては、0~0.07 Mpaが好ましい。混練の温度は、JISK7121に準じた示差走査熱量(DSC)測 定で求まる融点又は軟化点より1~100℃高い温度が好ましい。より具体的には180 度から240度である。混練機での剪断速度は100 (SEC-1) 以上であることが好ま しく、混練時の平均滞留時間は、1~15分が好ましい。樹脂組成物中の溶媒は1質量% 以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、生産性に優れ、得られるポリアセター ル樹脂組成物の変色を抑える傾向にあり、剛性、靭性、耐酸性にすぐれた樹脂組成物を得 ることができる。

[0032]

上記製造方法において、ポリアセタール樹脂(A)、カルシウムの無機化合物(B)、 ポリアルキレングリコール(C)のそれぞれの添加量は、本発明のポリアセタール樹脂組 成物の組成、すなわちポリアセタール樹脂(A)100質量部に対して、カルシウムの無 機化合物(B) 0. 1~1 0 0 質量部、ポリアルキレングリコール(C) 0. 1~1 0 質 量部の範囲内であれば差し支えない。ここで、ポリアセタール樹脂組成物が、よりよい剛 性、靭性のバランスを有するという観点から好ましいカルシウムの無機化合物(B)の添 加量は、ポリアセタール樹脂(A)100質量部に対して5.0~80質量部であり、さ らに好ましくは10質量部を超えて60質量部であり、さらにより好ましくは15質量部 を超えて50質量部であり、最も好ましくは20質量部を超えて40質量部である。また 、同様の理由から、ポリアルキレングリコール(C)の添加量は、ポリアセタール樹脂(A) 100質量部に対して0.3~5質量部であり、さらに好ましくは0.5~3質量部 であり、最も好ましくは1.0~1.5質量部である。

[0033]

本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、更に適当な公知の添加剤を必要に 応じて配合することができる。具体的には、酸化防止剤、熱安定剤、耐侯(光)安定剤、 離型(潤滑)剤、結晶核剤、無機充填材、導電材、熱可塑性樹脂、および熱可塑性エラス トマー、顔料などをあげることができる。

[0034]

上記酸化防止剤は、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化 防止剤、イオウ系酸化防止剤をあげることができ、中でもヒンダードフェノール系酸化防 止剤がポリアセタール樹脂の酸化劣化を抑えるとともに変色がおこらない傾向にあり好ま しい。

[0035]

上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては例えば、 nーオクタデシルー3ー(3 ', 5'ージーtーブチルー4'ーヒドロキシフェニル)ープロピオネート、nーオクタ デシルー3-(3'-メチルー5'-t-ブチルー4'-ヒドロキシフェニル)ープロピ オネート、nーテトラデシルー3ー(3′, 5′ージーtーブチルー4′ーヒドロキシフ エニル) ープロピオネート、1,6-ヘキサンジオールービスー[3-(3,5-ジーt ープチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオネート]、1,4ープタンジオールービ スー [3-(3,5-ジーt-プチルー4-ヒドロキシフェニル) ープロピオネート]、トリエチレングリコールービスー [3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ フェニル)ープロピオネート]、テトラキス[メチレン-3-(3',5'ージーtーブ チルー4'ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、3、9ービス[2- |3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ -1, 1-ジメチルエチル] 2, 4, 8, <math>10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、N, N' -ビス-3-(3', 5' -ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピ オニルヘキサメチレンジアミン、N, N' -テトラメチレンービス-3-(3' -メチル -5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'-ビスー [3-(3,5-ジーt-プチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル]ヒ ドラジン、N - サリチロイル-N' -サリチリデンヒドラジン、3- (N-サリチロイル) アミノー1, 2, 4ートリアゾール、N, N' ービス [2-13-(3,5-ジ-t-プチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ エチル]オキシアミド等をあげ ることができる。中でもより好ましくは、トリエチレングリコールービスー [3-(3tープチルー5ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオネート]及びテトラキス [メチレン・3-(3', 5'-ジーt-ブチルー4'-ヒドロキシフェニル) プロピオ ネート]メタンである。これらは一種類、もしくは二種類以上の混合物で用いてもよい。

[0036]

上記熱安定剤とは、ポリアセタール樹脂に熱がかかった場合、樹脂中に残留する、もし くは樹脂が分解して発生するホルムアルデヒド、およびホルムアルデヒドが酸化されて生 じるギ酸を捕捉する捕捉剤であって、公知のものであれば特に限定されるものではない。 ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤としては、(イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む 化合物および重合体、(ロ)アルカリ金属又はアルカリ土類金属(ただしカルシウム金属 を除く)の水酸化物、無機酸塩、(ハ)カルボン酸塩およびアルコキシド等をあげること ができる。

[0037]

上記(イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体としては、(1)ジ シアンジアミド、(2)アミノ置換トリアジン、(3)アミノ置換トリアジンとホルムア ルデヒドとの共縮合物、(4)ポリアミド樹脂、(5)アクリルアミド及びその誘導体又 はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下 で重合して得られる重合体、(6)アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及 びその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体 (7) アミン、アミド、尿素、ヒドラジン誘導体及びウレタン等窒素基を含有する化合 物、および重合体などをあげることができる。

[0038]

上記(2)アミノ置換トリアジンとしては、例えば、グアナミン(2,4-ジアミノー sym-トリアジン)、メラミン(2、4、6ートリアミノー<math>sym-トリアジン)、<math>Nープチルメラミン、Nーフェニルメラミン、N, Nージフェニルメラミン、N, Nージア リルメラミン、N, N', N'' ートリフェニルメラミン、Nーメチロールメラミン、N, ミン (2, 4-ジアミノー6-フェニルーs ymートリアジン)、2, <math>4-ジアミノー6ーメチルーsymートリアジン、2,4-ジアミノー6-ブチルーsym-トリアジン、 2, 4-ジアミノー6-ベンジルオキシーsym-トリアジン、2, 4-ジアミノー6-プトキシーsymートリアジン、2,4ージアミノー6ーシクロヘキシルーsymートリ アジン、2, 4ージアミノー6ークロローsymートリアジン、2, 4ージアミノー6ー メルカプトーsymートリアジン、2,4ージオキシー6ーアミノーsymートリアジン (アメライト)、2-オキシー4,6-ジアミノーsymートリアジン(アメリン)、<math>N, N^{\prime} , N^{\prime} -テトラシアノエチルベンゾグアナミン等をあげることができる。

[0039]

上記(3)アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物としては、例えば、 メラミンーホルムアルデヒド重縮合物等がある。これらの中で、ジシアンジアミド、メラ ミン及びメラミンーホルムアルデヒド重縮合物が好ましい。

上記(4)ポリアミド樹脂としてはポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、 ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド12等及びこれらの共重合物、例えば 、ポリアミド6/66、ポリアミド6/66/610、ポリアミド6/612、または混 合物 (プレンド品) をあげることができる。

[0040]

上記(5)アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他の ビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体としては、ポリ $-\beta-$ アラニン共重合体をあげることができる。これらのポリマーは特公平6-12259号、特公平5-87096号、特公平5-47568号及び特開平3-234729号 の各公報記載の方法で製造することができる。

[0041]

上記 (6) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビ ニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体は、特開平3-282 60号公報記載の方法で製造することができる。

[0042]

上記(ロ)アルカリ金属又はアルカリ土類金属(ただしカルシウムを除く)の水酸化物 、無機酸塩、カルボン酸塩およびアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム、カリウム 、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、該金属の炭酸塩、りん酸 塩、けい酸塩、ほう酸塩、カルボン酸塩、さらには層状複水酸化物をあげることができる 。該カルボン酸塩のカルボン酸は、脂肪族酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)、脂環族カル ボン酸、芳香族カルボン酸などをあげることができるが、熱安定性にすぐれ、またポリア セタールへの分散性に優れるといった観点から10~36個の炭素原子を有する脂肪酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)が好ましく、これらの脂肪酸はヒドロキシル基で置換されて いてもよい。上記飽和脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン 酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチ ン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸をあげることができる。上記不飽和脂 肪族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ

酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール 酸、ステアロール酸などをあげることができる。また、アルコキシドとして、上記金属の メトキシド、エトキシドなどをあげることができる。

[0043]

上記層状複水酸化物としては例えば下記一般式で表されるハイドロタルサイト類をあげ ることができる。

 $[(M^{2+})_{1-x}](M^{3+})_{x}(OH)_{2}]_{x}^{+}[(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_{2}O]_{x}^{-}$ [式中、M²+は2価金属、M³+は3価金属、An-はn価(nは1以上の整数)のアニオン 表わし、xは、0 < x ≤ 0.33の範囲にあり、mは正の数である。〕

[0044]

一般式 (1) において、M²+の例としてはMg²+、Mn²+、Fe²+、Co²+、Ni²+、 $C\,u^{2+}$ 、 $Z\,n^{2+}$ 等、 M^{3+} の例としては、 $A\,l^{\,3+}$ 、 $F\,e^{\,3+}$ 、 $C\,r^{\,3+}$ 、 $C\,o^{\,3+}$ 、 $I\,n^{\,3+}$ 等、 $A\,$ $_{n}^{-}$ の例としては、OH-、F-、Cl-、Br-、NO $^{3-}$ 、CO $_{3}^{2-}$ 、SO $_{4}^{2-}$ 、Fe (CN) 63-、CH3COO-、シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等をあげることができる。特に 好ましい例としてはCO3²⁻、OH⁻をあげることができる。具体例としては、Mgo.75A lo.25 (OH) 2 (CO3) 0.125・0.5 H2 Oで示される天然ハイドロタルサイト、Mg 4.5 A12 (OH) 13 CO3・3. 5 H2 O、M g4.3 A12 (OH) 12. 6 CO3 等で示される 合成ハイドロタルサイトをあげることができる。これらのハイドロタルサイト類は一種類 、もしくは二種類以上の混合物で用いてもよい。

[0045]

上記耐候(光)安定剤としては、(イ)ベンゾトリアゾール系物質、(ロ)シュウ酸ア ニリド系物質および(ハ)ヒンダードアミン系物質をあげることができる。

上記(イ)ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2′-ヒドロキシー5′-メチルーフェニル) ベンゾトリアゾール、2 ー [2´ーヒドロキシー3, 5 ージーtーブ チルーフェニル] ベンゾトリアゾール、2- [2′-ヒドロキシ-3, 5-ジーイソアミ ルーフェニル] ベンゾトリアゾール、 $2-[2'-ヒドロキシー3,5-ビスー(<math>\alpha$, α -ジメチルベンジル) フェニル] <math>-2H-ペンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ- 4′-オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくは2- [2′ -ヒドロキシ-3, 5-ビス-(α, α-ジメチルベンジル)フェニル] - 2 H-ベンゾ トリアゾール、2- [2′-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルーフェニル] ベンゾト リアゾールである。

[0046]

上記(ロ)シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシー2′-エチルオ キザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2′-エチルオキザ リックアシッドビスアニリド、2-エトキシー3′ードデシルオキザリックアシッドビス アニリド等をあげることができる。これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種 以上を組み合わせて用いても良い。

[0047]

上記 (ハ) ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシー2,2,6,6-テト ラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6ーテトラメチルピペリジ ン、4ーアクリロイルオキシー2,2,6,6ーテトラメチルピペリジン、4ー(フェニ ルアセトキシ) -2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン4-ベンゾイルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ーメトキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピ ペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シク ロヘキシルオキシー2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ーベンジルオキシー2 , 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチ ルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペ リジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピ ペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6ーテトラメチルピペリ ジン、ビス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジン) ーカーボネート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル) ーオキサレート、ビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) ーマロネート、ビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチ ルー4ーピペリジル) ーセバケート、ピス(2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリ ジル) ーアジペート、ビス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) ーテレフ タレート、1,2ービス(2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジルオキシ)ーエ キシレン、ビス(2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)トリレンー2, 4ー ジカルバメート、ビス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジル)ーヘキサメチ レンー1, 6ージカルバメート、トリス(2,2,6,6ーテトラメチルー4ーピペリジ ル) ーベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラ メチルー4-ピペリジル) -ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート等が挙げられ 、好ましくはビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートであ る。上記ヒンダードアミン系物質は一種類、または二種類以上混合して用いても良い。ま た上記ペンゾトリアゾール系物質、シュウ酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質の 組合せが最も好ましい。

[0048]

前記離型(潤滑)剤として、一価アルコール、およびアルコールと脂肪酸のエステル、 アルコールとジカルボン酸とのエステル、脂肪酸アミド、平均重合度が10~500であ るオレフィン化合物、シリコーンオイル等をあげることができる。例えば1価アルコール の例としては、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルア ルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリス チルアルコール、ベンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘブタデシルアルコール 、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアル コール、ペヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、2-ヘキシルデ カノール、2ーイソヘプチルイシウンデカノール、2ーオクチルドデカノール、2ーデシ ルテトラデカノール、2-ラチルステアリンアルコール、ユニリンアルコールをあげるこ とができる。アルコールと脂肪酸のエステルとしては脂肪酸化合物の内、好ましくはパル ミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペン タエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールから選ばれた多価アルコールとから誘導さ れた脂肪酸エステルがある。

[0049]

これらの脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても良いし、無くても良い。例えば、モ ノエステルであってもジエステル、トリエステルで有っても良い。またホウ酸等で水酸基 が封鎖されていても良い。好ましい脂肪酸エステルとしては、例えばグリセリンモノパル ミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリントリパルミテート、グリセリンモノス テアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノ ベヘネート、グリセリンジベヘネート、グリセリントリベヘネート、グリセリンモノモン タネート、グリセリンジモンタネート、グリセリントリモンタネート、ペンタエリスリト ールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジパルミテート、ペンタエリスリトールト リパルミテート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールモノ ステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステア レート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールモノベヘネー ト、ペンタエリスリトールジベヘネート、ペンタエリスリトールトリベヘネート、ペンタ エリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタエリ スリトールジモンタネート、ペンタエリスリトールトリモンタネート、ペンタエリスリト ールテトラモンタネート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパルミテート、ソ ルビタントリパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、 ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンジベヘネート、ソ ルビタントリベヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソ ルビタントリモンタネート、ソルビトールモノパルミテート、ソルビトールジパルミテー

ト、ソルビトールトリパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジス テアレート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトールモノベヘネート、ソルビトー ルジベヘネート、ソルビトールトリベヘネートソルビトールモノモンタネート、ソルビト ールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネートである。

[0050]

また、ホウ酸等で水酸基を封鎖した脂肪族エステル化合物としてグリセリンモノ脂肪酸 エステルのホウ酸エステルもあげられる。アルコールとジカルボン酸のエステルは、アル コールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、nープチルア ルコール、イソブチルアルコール、 t ーブチルアルコール、 n ーアミルアルコール、 2 ー ペンタノール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-ノニルアルコー ル、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコ ール、ベヘニルアルコール等の飽和・不飽和アルコールと、ジカルボン酸としてシュウ酸 、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン 酸、セバシン酸、ウンデカニン酸、ブラシリン酸、マレイン酸、フマール酸、グルタコン 酸等とのモノエステル、ジエステルである。

[0051]

脂肪酸アミドとしては、炭素数16以上の脂肪族カルボン酸と脂肪族アミンもしくは脂 肪族ジアミンよりなる脂肪族アミド化合物が用いられる。かかる脂肪族アミドを構成する カルボン酸としては、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン 酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸 、ラクセル酸、セトレイン酸、エルカ酸等をあげることができる。また、アミンおよびジ アミンとしてはアンモニア、エチレンジアミン等をあげることができる。かかるアミド化 合物の例としてはステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビス ステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、エチレンビスオレイルアミド等をあげる ことができる。

[0052]

平均重合度が10~500であるオレフィン化合物とは下記一般式で示される化合物で ある。

$(CH_2R^1R^2C)_n$

(式中、 R^1 、 R^2 は水素、アルキル基、アリール基、エーテル基より選ばれ、各々同一で も異なっていても良い。 n は平均重合度で10~500である。)

アルキル基としては、例えばエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル 基、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基等であり、アリール基としては、例 えばフェニル基、pーブチルフェニル基、pーオクチルフェニル基、pーノニルフェニル 基、ベンジル基、pープチルベンジル基、トリル基、キシリル基等がある。またエーテル 基としては例えばエチルエーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基等がある。

[0053]

具体的にオレフィン化合物を構成するモノマーとしてはエチレン、プロピレン、1ーブ テン、2ープテン、イソプチレン、1ーペンテン、2ーペンテン、2ーメチルー1ープテ ン、3ーメチルー1ープテン、2ーメチルー2ープテン、1ーヘキセン、2,3ージメチ ルー2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等で表されるオ レフィン系モノマー、又は、アレン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、1,3 ーペンタジエン、1, 4ーペンタジエン、1, 5ーヘキサジエン、シクロペンタジエン等 で表されるジオレフィン系モノマーがある。これらオレフィン系モノマー、ジオレフィン 系モノマーの2種以上を共重合して得られる化合物であってもかまわない。

[0054]

オレフィン化合物がジオレフィン系モノマーを重合して得られる化合物である場合は熱 安定性向上の観点から慣用の水素添加法を用いて炭素ー炭素不飽和結合を極力少なくした オレフィン化合物を用いる方が好ましい。オレフィン化合物を構成するオレフィン単位の 平均重合度 n は 1 0 ~ 5 0 0 の間にある必要があり、好ましくは 1 5 ~ 3 0 0 の範囲であ る。平均重合度 n が 1 0 より小さい場合は長期の潤滑特性が低下すると共に金型汚染性へ も悪影響を与えるため好ましくない。 n が 5 0 0 より大きい場合は、初期の潤滑特性が大 きく低下するため好ましくない。

[0055]

上記シリコーンオイルとしては下記一般式で示されるポリジメチルシロキサン、ポリメ チルフェニルシロキサンが代表として好ましく用いられる。

R³ R³ R³ S i O (R³ R³ S i O) _m S i O R³ R³ R³

(式中、 R^3 はメチル基であるが、その一部がアルキル基、フェニル基、ハロゲン化アル キル基、ハロゲン化フェニル基、ポリアルキレングリコール等であっても良い。) また、ジメチルシロキサンのメチル基の一部が、クロロフェニル基に代表されるハロゲン 化フェニル基、C8以上のアルキル基、ポリエチレングリコール含有基、C8以上の脂肪 族カルボン酸の誘導体である高級脂肪族エステル基、トリフルオロメチル基に代表される ハロゲン化アルキル基などの各種置換基に代替された変性ポリオルガノシロキサンについ ても使用可能である。本発明において用いられるシリコンオイルは動粘度(25℃)が1 00~10万cstの範囲のものが好ましい。

[0056]

前記結晶核剤、無機充填剤としては繊維状、粉粒子状、板状及び中空状の充填剤をあげ ることができる。繊維状充填剤としては、例えばガラス繊維、アスペスト繊維、炭素繊維 、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維 、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真 鍮等の金属繊維等の無機質繊維があげることができる。また、繊維長の短いチタン酸カリ ウムウイスカー、酸化亜鉛ウイスカー等のウイスカー類も含まれる。なお、芳香族ポリア ミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機繊維状物質も使用する事が出来る。

[0057]

粉粒子状充填剤としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスピー ズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土 、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物、硫 酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属硫酸塩、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸 塩、その他炭化珪素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等をあげることができる。板状 充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。中空状充填剤として は、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等をあげることが できる。これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。これ らの充填剤は表面処理されたもの、未表面処理のもの、何れも使用可能であるが、成形表 面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用のほうが好ましい場合が ある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネ ート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。具 体的にはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、<math>3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジ イソプロポキシアンモニウムエチルアセテート、n-ブチルジルコネート等が挙げられる

[0058]

上記顔料としては、無機顔料及び有機顔料がある。無機顔料とは樹脂の着色用として一 般的に使用されているものをいい、例えば、硫化亜鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリ ウム、チタンイエロー、酸化鉄、群青、コバルトブルー、燃成顔料、炭酸塩、りん酸塩、 酢酸塩やカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラツク等をいい、有機顔料と は縮合アゾ系、イソインドリン系、モノアゾ系、ジアゾ系、ポリアゾ系、アンスラキノン 系、複素環系、ペンノン系、キナクリドン系、チオインジコ系、ベリレン系、ジオキサジ ン系、フタロシアニン系等の顔料である。

[0059]

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、剛性、靭性に優れ、さらに酸に対する耐性に優

れており、酸性物質との接触がある成形部品に使用するものである。ここで、酸性物質と は例えば、塩素、硫黄等に起因する塩酸、次亜塩素酸、硫酸、亜硫酸等の無機物、および カルボン酸等に起因する、酢酸、ギ酸等の有機物であり、これらは水、アルコール、有機 溶媒等に含まれるものをさしている。上記成形部品としてより具体的にあげると、水回り 、ガソリン、ディーゼル燃料回りの部品であり、ガソリンタンク、フュエルポンプモジュ ール、バルブ類、ガソリンタンクフランジ等に代表される燃料廻り部品、洗面台及び、排 水口及び、排水栓開閉機構部品、散水用のノズル及び、散水ホース接続ジョイント、スポ ーツ用品などをあげることができる。このなかでも本発明のポリアセタール樹脂組成物は 特に硫黄酸化物に対する耐性により優れており、かつ剛性、靭性に優れるため、好ましい 成形部品としてはガソリン、ディーゼル燃料回りの部品である、ガソリンタンク、フュエ ルポンプモジュール、バルブ類、ガソリンタンクフランジ等である。

[0060]

[実施例]

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下の実施例、比較例におい て記載した評価は、以下の方法により実施した。

(1) メルトフローインデックス (MFI:g/10分)

ASTM-Dl238により東洋精機(株)製のMELT INDEXERを用いて1 90℃、2160gの条件下で測定した。

[0061]

(2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

炭酸カルシウムの粒子の平均粒径、平均アスペクト比(平均長径および平均短径の測定) および形状の観察には以下の装置を用いて求めた。

ファインコーター:日本電子(株)製JFC-1600

コーティング条件は30mA、60秒間で行った。

走査型電子顕微鏡:日本電子(株)製JSM-6700F

測定条件は加速電圧 9.00 k V、印加電流 10.0 μ A で行った。

平均粒径は、得られた粒子像から無作為に選択した最低100個の粒子についてそれぞ れの長径を計測し、平均粒径=平均長径= $\Sigma Li^2 Ni/\Sigma LiNi$ の式に従って求めた。 平均アスペクト比は、得られた粒子像から無作為に選択した最低100個の粒子について それぞれの長径、短径を計測し、平均長径= Σ Li 2 Ni $/\Sigma$ Li Ni、平均短径 d = Σ d i²Ni/ΣdiNi、平均アスペクト比L/d= (ΣLi²Ni/ΣLiNi)/(Σdi² Ni/ΣdiNi)の式に従って求めた。

[0062]

(3) 無機灰分の含有量(質量部/100質量部ポリアセタール樹脂組成物)

ポリアセタール樹脂樹脂組成物を80±10℃で8時間乾燥し冷却する。磁器のルツボ に、乾燥した樹脂組成物を1gとり、550±10℃の電気炉で60分間灰化し、冷却後 、その質量をはかり、無機灰分の含有量を定量した。

[0063]

(4)透過型電子顕微鏡(TEM)観察

炭酸カルシウムの最大凝集粒子径の観察

射出成形機(住友重機械工業(株)製SH─75)を用いて、シリンダー温度200℃ 、金型温度70℃に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件でASTM-D63 8のTYPEI試験片を成形し、Reichert-Nissei製クライオミクロトー ムを用いて試験片の中央部、樹脂流動方向に垂直な面から約50nmの超薄切片を作成し た。透過型電子顕微鏡(TEM)観察は、日立製作所(株)製HF-2000用いて、3 . 0万倍の明視野像を撮影し、二次凝集粒子各々についてその最大の大きさを測定し、そ の値の最大値を最大凝集粒子径とした。ただし、凝集を形成する各粒子の大きさが、添加 した炭酸カルシウムの平均粒径よりも明らかに大きい場合は他の添加剤であると判断し、 測定からはずした。

[0064]

(5) ポリアセタール樹脂組成物の物性

射出成形機(住友重機械工業(株)製SH─75)を用いて、シリンダー温度200℃ 、金型温度70℃に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件で評価用ダンベル片 、短冊片を得た。

(5-1) 曲げ弾性率 (GPa) および曲げ強度 (MPa)

ASTM D790に準じて行った。

(5-2) 引張り強度 (MPa) および引張り伸度 (%)

ASTM D638に準じて行った。

(5-3) ノッチ付き I z o d 衝撃強度

ASTM D256に準じて行った。

[0065]

(5-4-1) 耐酸性試験 (a)

射出成形機(住友重機械工業(株)製SH─75)を用いて、シリンダー温度200℃ 、金型温度70℃に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件でJIS3号タイプ の評価用ダンベル片を得た。このダンベル片をガラス製耐圧ビンに入れ、ここに0.1N ギ酸水溶液と0.1N硫酸水溶液をそれぞれ等体積量まぜあわせて作成した混合水溶液を 加えて密閉し、130±5℃で6時間加熱処理を行った。その後、ダンベル片を流水で洗 浄し、23℃、湿度50%で48時間乾燥した。その際の質量減、引っ張り伸度保持率、 引っ張り強度保持率を以下の式に従って算出した。

質量減= (試験後のダンベル片の質量) / (試験前のダンベル片の質量) × 1 0 0 (%) 引っ張り伸度または引っ張り強度保持率=(試験後の引っ張り伸度または引っ張り強度) / (試験前の引っ張り伸度または引っ張り強度)×100 (%)

(5-4-2) 耐酸性試験(b)

酸とて0.1N硫酸水溶液を使用した以外は(5-4-1)と同様の試験を行なった。 [0066]

また、実施例、比較例には下記成分を用いた。

<ポリアセタール樹脂>

(a-1)

熱媒を通すことができるジャケット付きの2軸パドル型連続重合機を80℃に調整し、 トリオキサンを4kg/hr、コモノマーとして1,3-ジオキソランを42.8g/h (トリオキサン1molに対して、1.3mol%)、連鎖移動剤としてメチラールを5 . 7g/h連続的に添加した。さらに、重合触媒として三フッ化硼素ジーnーブチルエー テラートを連続的に添加し、重合を行なった。重合機より排出されたポリアセタールをト リエチルアミン 0. 1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を行なった。

[0067]

失活されたポリアセタールを遠心分離機でろ過した後、ポリアセタール100質量部に 対して、第4級アンモニウム化合物として水酸化エチルコリン蟻酸塩(トリエチルー2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート)を含有した水溶液1質量部を添加して均一 に混合した後120℃で乾燥した。水酸化エチルコリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸 化エチルコリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化エチルコリン蟻酸塩の濃度を調整する ことにより行い、窒素量に換算して20質量ppmとした。乾燥後、ベント付き2軸スク リュー式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリアセタール100質量部に対して 水を0.5質量部添加し、押出機設定温度200℃、押出機における滞留時間7分で不安 定末端部分の分解を行なった。不安定末端部分の分解されたポリアセタールは、ベント真 空度20Torrの条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押出され、 ペレタイズされた。得られたペレットのMFIは15. 0g/10minであった。

[0068]

(a-2)連鎖移動剤であるメチラールの連続添加量を5.1g/hとした以外は、a-1と全く 同じ操作を行い、ポリアセタール樹脂を得た。得られたペレットのMFIは9. 5g/1

0 minであった。 [0069] <カルシウムの無機化合物> (b-1) 炭酸カルシウム 丸尾カルシウム (株) 製MSK-PO 平均長さ0. 15μm アスペクト比1. 0 立方体 (b-2) 炭酸カルシウム 白石工業 (株) 製Brilliant-15 平均長さ0. 20μm アスペクト比1. 0 立方体状 (b-3) 炭酸カルシウム 丸尾カルシウム (株) 製カルテックス 5 平均長さ1μm アスペクト比1.0 不定形 (b-4) 炭酸カルシウム 丸尾カルシウム (株) 製スーパーS 平均長さ4μm アスペクト比1. 0 不定形 (b-5) 炭酸カルシウム 白石工業(株)製R重炭 平均長さ40μm アスペクト比1.0 不定形 (b-6) 炭酸カルシウム 白石工業(株) 製PC 平均長さ1. 2 μ m アスペクト比2. 5 紡錘状 [0070] <ポリアルキレングリコール> (c-1) ポリエチレングリコール PEG6000 (三洋化成 (株) 製分子量6000 (c-2) ポリエチレングリコール PEG20000 (三洋化成 (株) 製分子量200 00) <分散剤> ステアリン酸 (川研ファインケミカル (株) 製F-3) その他の添加剤 <酸化防止剤> トリエチレングリコールービスー [3-(3-t-ブチルー5-メチルー4-ヒドロキ シフェニル)-プロピオネート](チバスペシャルティケミカルズ(株)製IRGANO X 2 4 5)

[0071]

<熱安定剤>

ポリアミド66

50質量%のポリアミド66の原料(ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル 塩)の水溶液300g作成した。さらに分子量調整用の酢酸0.744g(0.0124 mol) とヘキサメチレンジアミン 0.869g (0.0075mol) を加えて、攪拌 機を有する容量500mlのオートクレーブに仕込み、55℃の温度で十分攪拌した。そ の後、窒素で置換した後、撹拌しながら温度を55℃から約270℃まで昇温した。この 際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約1.77Mpaになるが、圧力が1. 77Mpa以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約1時間続けた。その後、 約1時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、その後加熱を止め、系を密封してから一昼夜 放置して室温まで冷却した。オートクレーブを開け、ポリマーを取出し、粉砕機により粉 砕した。

ステアリン酸カルシウム (川研ファインケミカル (株) 製CS-2) ハイドロタルサイトM g4.3 A l 2 (OH) 12. 6 C O3 (協和化学工業 (株) 製DHT -4C

<離型剤>

エチレングリコールジステアレート (日本油脂(株)製ユニスターE275) [0072]

[実施例1~13、比較例1~4]

表1,2に示した割合で各成分を計量、混合し、二軸押し出し機(池貝(株)製PCM -30)を用いて、押出機のトップから配合して溶融混練し、それぞれポリアセタール樹 脂組成物を得た。その際、溶融混錬条件は温度200度、回転数150rpmで行った。 評価結果を表1、2に示す。

表1、2から明らかなように本発明のポリアセタール樹脂組成物は、剛性、靭性、酸に 対する耐性に優れていることがわかる。

[0073]

【表1】

				4	£ 44.00	###	日本	班特室	上時色	比較例	比較例
	単位	米格包-	米居金	滅害を	米局地	天 5 5	6 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	7	1	2	3
	0.00.000	-	, -	, 7	1.6	4	<u>-</u>	B-1	B-1	8-1	a-1
ポリアセタール樹脂 (A)	種類		į (5	3 5	100	100	190	100	100	100
	阿田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田	30	3	3	3 7	3 7	2 2	1	1		교
カルシウムの無磁化合物(B)	種類	급	٦	<u>-</u>	Ī	- 5	7.0	4 6	6	c	20
	四四部	20	70	20	99	9	97	3 6	>	2	3 1
ポロアルキレングリコール (C)	種類	-5	c-2	c-2	c-2	2-5	7-0	770	1	7-0	
1	管品部	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.	- -	2	2	
オの母の液粒										,	6
おく!! A朴ト	から	0	0	0	0	0	0	0	0	0	٥
MACCON VICE	和印	0 35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.33
	THE STATE	0 025	0 025	0 075	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ポリアミト66	原田印	20.00	20 0	59	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05
ストアリン数カルシウム		3 8	3 6	2 2	0	0 00	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
ハイドロタルサイト	回回回	0.02	0.02	2000	2 5	5 6	5	0.05	0.05	0.05	0.05
エチレングリコールジステアレート	質量銀	6.65	5 5	3	3	3	3				
樹脂組成物の特徴					3	,	1, 21	20 00	-	6	16.4
無機成分	%	16. 4	16.4	16.4	22.8	78.	10.4	0 77	,	, ,	0 23
日本版色物子径	E	0. 20	0. 18	0.20	0.31	0.4/	ر ا ا	5	, ,	3 6	2 6
子に語す時	G.B	3.0	3.0	2.9	3.5	3.5	3.0	3,5	7.7	2 2	3 3
117年114年	, og	84	87	84	82	8	82	8	8	3	- F
田け領棋		5 4	e e	ΨΨ	41	\$	46	42	62	8	21
引張強度	B L	3 8	2	2 15	\Q	-	5	25	42	43	36
引張伸度	*	3 3	3 8	3 8	2 2	5	55	64	89	45	23
ノッチ付き Izod	(E/E)	3	0	70	3	3	3				
耐酸試験 (a)		,	,	6	9 9	2.7	1-	0.9	31.6	25.8	8.9
重量減	30	7.7	2 5	9 6	9	3 8	: s	86	79	76	93
引っ張り伸度保持率	æ	23	3	S	g s	3 8	2 0	7	13	25	37
引っ張り強度保持率	≫	18	32	58	8	97	8	5	2		
耐酸試験 (b)					\$	-	1	10	16.4	15.8	15
重量減	3 8	14.0	12.1	=	1.71	- 8	. J	9	1	8	88
引っ張り伸度保持率	3°	8	6	3	\$ 5	76	3 5	3 5	=	=	14
引っ張り強度保持率	≥ 6	13	12	<u></u>	2	3	<u>-</u>	3			

拔1

[0074]

【表2】

		14.4	194	各体原	机构色	田格室	安施例	比較例
	単位	別の対象を	4879	X 3 1 2	11	12	13	4
	CAS MIT	3	Š	2-5	6-8	a-2	a-2	а-2
ポリアセタール樹脂 (A)	種類	7-8	7-8	100	18	100	90	9
	国國語	3	3	2	3	ي ا ا	4	
セニンセトの無 雄化 合物 (B)	極類	ī	p-7	<u>ا</u>	4	3	2 6	6
A CONTRACTOR OF THE STATE OF TH	四部和	70	70	20	70	2	2	
(a) 11 14 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	調整	2-5	2-5	2-0	c-2	c-2	c-2	1
1	質量部	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
ルのもの形だ							,	,
多いことがよ	田福田	0	9.0	9.0	0.6	9.0	0.6	>
超ノベノハン はっちょう	ない。	0 35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	ははは	0 025	0 075	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ポリアミトちゅ	東西部	2 2	5	0 05	0.05	0.05	0.05	0.05
ステアリン酸カルシワム	四日	3 6	8 6	0 00	0.02	0.05	0.02	0.05
ハイドロタルサイト	河面山	70.0	2 2	2	2	0 05	0 05	0.05
エチレングリコールジステアレート	質量部	0. G2) (C)	3	3	3		
格問組成物の特徴							10.4	6
	8	16.4	16.4	16.4	16.4	10.4	7.0	>
来(数)从(2)	1	0 20	0.29	1.75	.3	2	2.8	,
最大凝果和十位	g	2 87	2 95	2.84	2.80	2.76	2.85	2.7
田げ塊性举	5 5	2 2	98	83	83	82	98	92
曲げ強度	B E	3 5	3 5	28	57	26	22	62
引張強度	E E	3 8	\$	3	24	21	39	37
引張伸度	₽	8 8	≩ Ł	3 6	2 5	35	8	22
ノッチ付き Izod	(S/m)	3	8	3	3	3	-	
耐酸試験(a)				-		9	6	25 2
国 鲁河	æ	9.1	9.5	9.3];	0 2 2	3.6	702
引っ張り伸度保持率	38	92	92	92	5	5 5	76	2 5
コー語に強用体体型	æ	28	4	24	89	45	77	<u>2</u>
コノスンは不下に								

【産業上の利用可能性】

[0075]

本発明の耐酸性ポリアセタール樹脂組成物は、剛性、靭性に優れ、さらに酸に対する耐 性に優れているため、酸性物質との接触がある成形部品に好適に用いることができる。酸 性物質との接触がある成形部品としては、例えば、水回り、ガソリン、ディーゼル燃料回 りの部品が挙げられ、具体的には、ガソリンタンク、フュエルポンプモジュール、バルブ 類、ガソリンタンクフランジ等に代表される燃料廻り部品、洗面台及び、排水口及び、排 水栓開閉機構部品、散水用のノズル及び、散水ホース接続ジョイント、スポーツ用品など である。このなかでも本発明のポリアセタール樹脂組成物は特に硫黄酸化物に対する耐性 に優れており、かつ剛性、靭性に優れるため、ガソリン、ディーゼル燃料回りの部品であ

ページ: 19/E

るガソリンタンク、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリンタンクフランジ等に 好適である。

【曹類名】要約曹

【要約】

【課題】剛性、靭性に優れ、かつ酸に対する耐性に優れた、酸性物質との接触がある成形 部品に用いられる耐酸性ポリアセタール樹脂組成物並びにその成形品を提供する。

【解決手段】ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して、カルシウムの無機化合物 (B) 0. 1~100質量部、ポリアルキレングリコール (C) 0. 1~10質量部含有 するポリアセタール樹脂組成物およびその成形品。

【選択図】選択図なし

特願2004-091048

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2004-091048

受付番号

5 0 4 0 0 5 0 1 5 6 7

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成16年 3月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月26日

特願2004-091048

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日 [変更理由] 2003年 8月20日

新規登録

住 所 氏 名 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

旭化成ケミカルズ株式会社